

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 352 675
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89113503.0

(51) Int. Cl.4: **C07D 405/06** , **C07D 233/92** ,
C07D 233/68 , **C07D 233/90** ,
C07D 233/56 , **C07D 405/14** ,
C07D 401/06 , **C07D 401/14** ,
A01N 43/50

(22) Anmeldetag: 22.07.89

(30) Priorität: 28.07.88 DE 3825586

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.01.90 Patentblatt 90/05

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

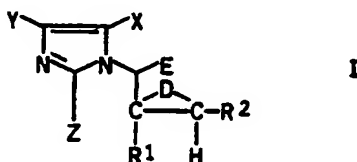
(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Seele, Rainer, Dr.**
Leibstrasse 3
D-6701 Fussgoenheim(DE)
Erfinder: **Karbach, Stefan, Dr.**

Grundwiesenweg 44
D-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: **Goetz, Norbert, Dr.**
Schoefferstrasse 25
D-6520 Worms 1(DE)
Erfinder: **Sauter, Hubert, Dr.**
Neckarpromenade 20
D-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: **Ammermann, Eberhard, Dr.**
Sachsenstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Lorenz, Gisela, Dr.**
Erlenweg 13
D-6730 Neustadt(DE)

(54) **Substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolypropene, ihre Herstellung und sie enthaltende Fungizide.**

(57) **Substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolypropene der allgemeinen Formel**



in welcher

R¹ und R² Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Tetrahydropyranyl, Norbornyl, Pyridyl, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten,

D den Rest 0 oder eine Einfachbindung bedeutet,

E den Rest H, F, Cl oder Br bedeutet,

X, Y und Z Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Amino, gegebenenfalls durch substituiertes Amino, Mercapto, gegebenenfalls substituiertes Mercapto, Acyl, Alkoxycarbonyl, Hydroxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten,

sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditionssalze und Metallkomplexe, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Fungizide.

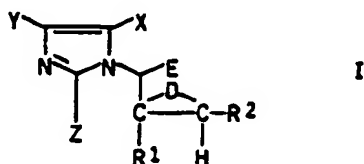
EP 0 352 675 A2

Substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolypropene, ihre Herstellung und sie enthaltende Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolypropene, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Fungizide sowie Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen.

Es ist bekannt, Imidazolyloxirane, z.B. das cis-2-(imidazol-1-yl-methyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2,6-difluorphenyl)-oxiran (DE-32 18 130) als Fungizide zu verwenden. Die fungiziden Wirkungen sind jedoch unbefriedigend.

Es wurde nun gefunden, daß substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolypropene der Formel I



in welcher

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₅-C₈-Cycloalkenyl, Tetrahydropyranyl, Norbornyl, Pyridyl, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Amino, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4-C-Atomen substituierte sein können,

D den Rest 0 oder eine Einfachbindung bedeutet,

E den Rest H, F, Cl oder Br bedeutet,

X, Y und Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Amino, gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Acyl substituiertes Amino, Mercapto, gegekoxycarbonyl C₁-C₃-Alkyl substituiertes Mercapto, C₁-C₃-Acyl, C₁-C₃-benenfalls durch C₁-C₃-Hydroxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten, wobei X, Y und Z nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditionssalze und Metallkomplexe eine bessere fungizide Wirkung besitzen als bekannte Azolverbindungen.

Die Verbindungen der Formel I enthalten asymmetrische C-Atome und können daher als Enantiomere und Diastereomere auftreten. Die Gemische von Diastereomeren lassen sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen in üblicher Weise, beispielsweise aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit oder durch Säulenchromatographie trennen und in reiner Form isolieren. Die Racemate lassen sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Salzbildung mit einer optisch aktiven Säure, Trennung der diastereomeren Salze und Freisetzung der Enantiomeren mittels einer Base trennen. Als fungizide Mittel kann man sowohl die einheitlichen Diastereomere bzw. Enantiomere als auch deren bei der Synthese anfallenden Gemische verwenden.

R¹ bzw. R² bedeuten beispielsweise C₁-C₈-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, (Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl), 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, p-Biphenyl, Phenyl, Halogenphenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Fluorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl, 3-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,3-Dichlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2-Chlor-6-fluorphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 4-tert.-Butyloxyphenyl, 2-Chlor-4-fluorphenyl, 2-Chlor-6-methylphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 3-Phenoxyphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 3-Aminophenyl, 4-Aminophenyl, 2-Aminophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 3-Pyridyl, Tetrahydropyranyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, Norbornyl.

X, Y and Z bedeuten beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylamino, Dimethylamino, Acetylamino, Diacetylamino, Methylthio, Acetyl, Methoxycetyl, Phenyl, Halogenphenyl, Chlorphenyl, Hydroxyethyl, wobei X, Y and Z nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, d.h. mindestens einer der Reste X, Y oder Z verschieden von Wasserstoff ist.

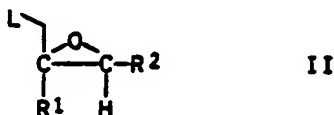
Säureadditionssalze sind beispielsweise die Hydrochloride, Bromide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Oxalate, oder Dodecylbenzolsulfonate. Die Wirksamkeit der Salze geht auf das Kation zurück, so daß es auf das Anion i.a. nicht ankommt. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffsalze werden hergestellt durch Umsetzung der

Imidazolylmethyloxirane (I) mit den Säuren.

Metallkomplexe der Wirkstoffe I oder ihrer Salze können z.B. mit Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel gebildet werden, indem man die Imidazolylmethyloxirane mit entsprechenden Metallsalzen umsetzt, z.B. mit Kupfersulfat, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Mangansulfat.

Die Verbindungen der Formel I, in denen D den Rest O und E den Rest H bedeutet, können z.B. hergestellt werden, indem man

a) eine Verbindung der Formel II

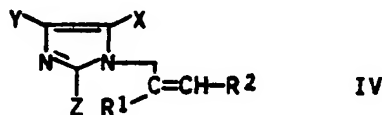


in welcher R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben und L eine nukleophil substituierbare Abgangsgruppe (z.B. Halogen, OH) bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III



in der Me ein Wasserstoffatom, ein Metallatom (z.B. Na, K) oder eine Trimethylsilylgruppe bedeutet und X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung hat, zur Umsetzung bringt, oder

b) eine Verbindung der Formel IV



in welcher R¹, R², X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, in das Epoxid überführt.

Die Reaktion a) erfolgt z.B. - falls Me ein Wasserstoffatom bedeutet - gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen 10 und 120°C. Zu den bevorzugten Lösungs- und Verdünnungsmitteln gehören Ketone wie Aceton, Methyllethylketon oder Cyclohexanon, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril, Alkohole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Butanol oder Glycol, Ester wie Essigsäureethylester, Essigsäuremethylester oder Essigsäurebutylester, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Dimethoxyethan, Dioxan oder Diisopropylether, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon ferner Dimethylsulfoxid, Sulfolan oder entsprechende Gemische.

Geeignete Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende Mittel bei der Reaktion verwendet werden können, sind beispielsweise Alkalihydroxid wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalicarbonat wie Natrium-, Kalium- oder Cäsiumcarbonat oder Natrium-, Kalium- oder Cäsiumhydrogencarbonat, Pyridin oder 4-Dimethylaminopyridin. Es können aber auch andere übliche Basen verwendet werden.

Als Reaktionsbeschleuniger kommen vorzugsweise Metallhalogenide wie Natriumjodid, oder Kaliumjodid, quaternäre Ammoniumsalze wie Tetrabutylammoniumchlorid, -bromid, -jodid oder -hydrogensulfat, Benzyltriethylammoniumchlorid oder -bromid oder Kronenether wie 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Dibenzo-18-Krone-6 oder Dicyclohexano-18-Krone-6 in Frage.

Die Umsetzung wird im allgemeinen z.B. bei Temperaturen zwischen 20 und 150°C, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt.

Ist Me ein Metallatom wird die Reaktion a) z.B. gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und gegebenenfalls unter Zusatz einer starken anorganischen oder organischen Base bei Temperaturen zwischen -10 und 120°C durchgeführt. Zu den bevorzugten Lösungs- und Verdünnungsmitteln gehören Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Hexamethyl-phosphortriamid, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und schließlich Sulfolan.

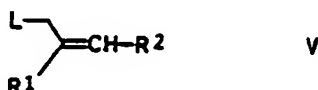
Geeignete Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende Mittel bei der Reaktion verwendet werden können, sind beispielsweise Alkalihydride wie Lithium-, Natrium- und Kaliumhydrid, Alkaliamide wie

Natrium- und Kaliumamid, ferner Natrium- oder Kalium-tert.-butoxid, Lithium-, Natrium- oder Kalium-triphenylmethyl und Naphthalinlithium, -natrium oder -kalium.

Für die Reaktion b) kommen z.B. als Verdünnungsmittel polare organische Lösungsmittel wie Nitrile, z.B. Acetonitril, Sulfoxide, z.B. Dimethylsulf oxid, Formamide, z.B. Dimethylformamid, Ketone, z.B. Aceton, Ether, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran und insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, z.B. Methylenchlorid und Chloroform, in Frage.

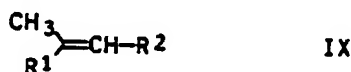
Man arbeitet im allgemeinen z.B. zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 80°C. Bei Anwesenheit eines Lösungsmittels wird zweckmäßig beim Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels gearbeitet.

Die neuen Ausgangsverbindungen II erhält man z.B. durch Epoxidierung der entsprechenden Olefine V:



(vgl. G. Dittus in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Bd. VI, 3, Seite 385 ff).

Die Verbindung V stellt man her, indem man Olefin der Formel IX



nach bekannten Methoden in Allylposition halogeniert oder oxidiert.

Geeignete Halogenierungsreagenzien sind N-Chlor- und N-Bromsuccinimid in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethan oder Methylenchlorid bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C. Zur Allyloxidation verwendet man Perester wie Perbenzoesäure-tert.-butylester oder Peressigsäure-tert.-butylester in Anwesenheit eines Schwermetallsalzes wie z.B. Kupfer-I-chlorid oder Kupfer-I-bromid. Man arbeitet in inerten Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C.

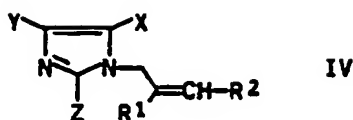
Die so erhaltenen Allylhalogenide bzw. -alkohole V werden anschließend in die entsprechenden Epoxide II (L = Halogen, OH) übergeführt. Dazu oxidiert man die Olefine V mit Peroxycarbonsäuren wie Perbenzoesäure, 3-Chlorperbenzoesäure, 4-Nitroperbenzoesäure, Monoperphthalsäure, Peressigsäure, Perpropionsäure, Permaleinsäure, Monoperbernsteinsäure oder Trifluorperessigsäure in indifferenten Lösungsmitteln, vorzugsweise chlorierten Kohlenwasserstoffen, z.B. Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, aber gegebenenfalls auch in Essigsäure, Essigester, Aceton oder Dimethylformamid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Puffers wie Natriumacetat, Natriumcarbonat, Dinatriumhydrogenphosphat, Triton B. Man arbeitet zwischen 10 und 100°C und katalysiert die Reaktion gegebenenfalls z.B. mit Jod, Natriumwolframat oder Licht. Zur Oxidation eignen sich auch alkalische Lösungen von Wasserstoffperoxid (ca. 30 %ig) in Methanol, Ethanol, Aceton oder Acetonitril bei 25 bis 30°C sowie Alkylhydroperoxide, z.B. tert.-Butylhydroperoxid, unter Zusatz eines Katalysators, z.B. Natriumwolframat, Perwolframsäure, Molybdänhexacarbonyl oder Vanadylacetylacetonat. Die genannten Oxidationsmittel lassen sich z.T. in situ erzeugen.

Während die so erhaltenen Epoxihalogenide II (L = Halogen) gemäß Verfahren a) sofort umgesetzt werden können, überführt man die entsprechenden Epoxialkohole II (L = OH) z.B. in reaktive Ester, die dann mit den Verbindungen III gemäß Verfahren a) umgesetzt werden.

Die Darstellung der reaktiven Ester, die mit III umgesetzt werden können, erfolgt nach allgemein bekannten Methoden (Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, Band 9, Seiten 388, 663, 671). Solche Ester sind beispielsweise Methansulfonsäureester, Trifluormethansulfonsäureester, 2,2,2-Trifluorethansulfonsäureester, Nonafluorbutansulfonsäureester, 4-Methylbenzolsulfonsäureester, 4-Brombenzolsulfonsäureester, 4-Nitrobenzolsulfonsäureester oder Benzolsulfonsäureester.

Die Verbindungen V lassen sich entsprechend allgemein bekannten Verfahren zur Olefinsynthese (Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972 Bd. V, 1b) herstellen.

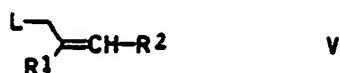
Die Verbindungen der Formel IV



5

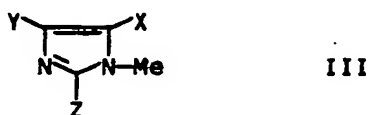
werden z.B. erhalten, indem man
a) eine Verbindung der Formel V

10



in welcher R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und L eine nukleophil substituierbare
Abgangsgruppe bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III

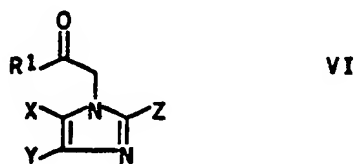
15



20

in der Me ein Wasserstoffatom, ein Metallatom oder eine Trimethylsilylgruppe bedeutet und X, Y und Z die
oben angegebene Bedeutung hat, zur Umsetzung bringt, oder
b) eine Verbindung der Formel VI

25



30

in welcher R¹, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel VII

35



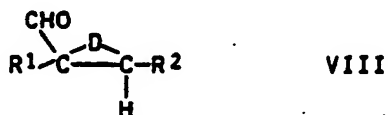
40

in der R² die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und R³, R⁴ und R⁵, die gleich oder verschieden sein
können, den Phenylrest, den p-Carboxyphenylrest, den p-Dimethylaminophenylrest, die Dimethylamino,
Piperidino- oder Morpholinogruppe, Alkylreste mit 1 bis 3-C-Atomen oder die Cyclohexylgruppe darstellen,
zur Umsetzung bringt.

45

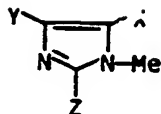
Die Verbindungen der Formel I, in denen E den Rest F, Cl oder Br bedeutet, können z.B. hergestellt
werden, indem man eine Verbindung der Formel VIII

50



in welcher R¹, R² und D die angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel III

55

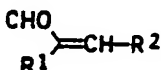


III

in der X, Y, Z und Me die oben genannten Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Thionylhalogenids zur Umsetzung bringt.

Die Umsetzung erfolgt z.B. gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen -30 und 80°C. Zu den bevorzugten Lösungs- und Verdünnungsmitteln gehören Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Dimethoxyethan, Dioxan oder Diisopropylether und insbesondere Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Toluol, Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan oder entsprechende Gemische.

Die neuen Ausgangsverbindungen VIII, in denen D den Rest O bedeutet, erhält man z.B. durch Epoxidierung der entsprechenden Olefine X



X

(vgl. G. Dittus in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Bd VI, 3, Seite 38 ff).

Die Verbindungen X lassen sich entsprechend allgemein bekannten Verfahren zur Aldehydsynthese (Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983, Bd E3) herstellen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der Wirkstoffe.

I. Herstellung der Ausgangsstoffe

Beispiel A

Zu einer Lösung von 85,5 g 2-Trifluormethylbenzaldehyd in 300 ml Methanol werden 8,4 g Natriumhydroxid in 40 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 10°C gekühlt und schnell 69 g 4-Fluorphenylacetaldehyd zugetropft, wobei die Temperatur in der Lösung 30°C nicht übersteigt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der farblosen Reaktionslösung 300 ml Wasser zugesetzt und die entstandene Emulsion mit Methyl-tert.-butylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Bei der anschließenden Destillation des verbleibenden Rückstandes werden bei 0,3 mbar und 116°C Übergangstemperatur 96 g (65 %) E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-propenal erhalten.

Beispiel B

96 g E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-propenal werden in 300 ml Methanol gelöst und 2,3 ml Natronlauge (konz.) zugesetzt. Die Reaktionslösung wird bei 0°C gerührt, während 27,7 g Wasserstoffperoxyd (ca. 50 %ig) langsam zugetropft werden, wobei die Innentemperatur von 30°C nicht überschritten wird. Nach beendeter Zugabe wird sechs Stunden bei Raumtemperatur (20°C) gerührt und anschließend 5 g Natriumborhydrid zugegeben, das in wenig 10 %iger Natronlauge gelöst war. Nachdem das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird der Lösung 100 ml Wasser zugesetzt und die entstandene Emulsion mit Methylchlorid ausgeschüttelt. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhält 90 g (89 %) cis-2-Hydroxymethyl-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-oxiran.

Beispiel C

Zu einer Lösung von 90 g cis-2-Hydroxymethyl-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-oxiran in 300 ml Methylenchlorid und 58 g Triethylamin werden bei Raumtemperatur 61 g 4-Methylbenzolsulfonsäurechlorid zugesetzt. Nach 24 Stunden wird das Reaktionsgemisch mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und im Vakuum eingedampft. Aus dem Rückstand erhielt man 128,4 g (95%) cis-2-(4-Methylphenylsulfonyloxymethyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-oxiran, das anschließend mit Triazol weiter verarbeitet wurde.

Beispiel D

10

Zu einer Lösung von 150 g E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-propenal (Darstellung analog Beispiel A) in 600 ml Isopropanol werden bei 0°C 7,3 g Natriumborhydrid gegeben, das in wenig 10 %iger Natronlauge gelöst war. Nachdem das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird der Lösung 300 ml Wasser zugesetzt und die entstandene Emulsion mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält 150,7 g (100 %) E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-enol.

Beispiel E

20

103,1 g E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-enol werden in 700 ml Methyl-tert.-butylether gelöst und 2 ml Pyridin zugesetzt. Die Reaktionslösung wird unter Stickstoffatmosphäre bei 0°C gerührt, während innerhalb von 90 Minuten 27,2 g Phosphortribromid zugegeben werden. Nach beendeter Zugabe wird zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt, anschließend auf 500 ml Wasser gegeben und mehrmals mit Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Man erhält aus Ethanol 77,2 g (61 %) E-1-Brom-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-en; Fp.: 68°C.

Beispiel F

77,2 g E-1-Brom-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-en werden für eine Stunde auf 180°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gekühlt und mit 200 ml Ethanol versetzt. Anschließend werden 10 g Aktivkohle zugegeben, auf 50°C erhitzt und heiß filtriert. Man erhält aus Ethanol 26,9 g (35 %) Z-1-Brom-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)prop-2-en mit dem Schmelzpunkt 73-75°C.

Beispiel G

78,2 g E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-propenal werden in 300 ml Methanol gelöst und 1 ml Natronlauge (konz.) zugesetzt. Die Reaktionslösung wird bei 0°C gerührt, während 20,5 g Wasserstoffperoxyd (ca. 50 %ig) langsam zugetropft werden, wobei die Innentemperatur von 30°C nicht überschritten wird. Nach beendeter Zugabe wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend 100 ml Wasser zugesetzt und die entstandene Emulsion mit Methyl-tert.-butylether ausgeschüttelt. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält 52,5 g (63%) cis-2-Formyl-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran.

II. Herstellung der Endprodukte

50

Beispiel 1

55 g 4,5-Dichlorimidazol und 9,5 g Natriumhydrid (80 %ige Dispersion in Mineralöl) werden in 300 ml N,N-Dimethylformamid suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 128,4 g cis-2-(4-Methylphenylsulfonyloxymethyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-oxiran in 200 ml N,N-Dimethylformamid versetzt. Nach acht Stunden wird die Reaktionslösung auf Wasser gegeben und mit Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und

das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Man erhält aus Methyl-tert.-butylether/n-Hexan 86,4 g (76 %) cis-2-(4,5-Dichlorimidazol-1-yl-methyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-oxiran mit dem Schmelzpunkt 158°C (Verbindung Nr. 1).

Entsprechend Beispiel 1 können die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

Beispiel 2

Eine Lösung von 7,5 g Z-1-Brom-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-en in 40 ml Dimethylformamid wird mit 15 g 5-Nitro-imidazol und 31 g Kaliumcarbonat versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird 50 ml Wasser zugesetzt und mehrmals mit Methyl-tert.-butylether extrahiert; die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Man erhält aus Methyl-tert.-butylether/n-Hexan 6,7 g (81 %) Z-1-(5-Nitro-imidazol-1-yl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-en mit dem Schmelzpunkt 161-165°C (Verbindung Nr. 1a).

Entsprechend Beispiel 2 können die in der Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

Beispiel 3

Zu einer Lösung von 27,7 g 4-Imidazolcarbonsäuremethylester in 150 ml Methylenchlorid wird bei 0°C 13,1 g Thionylchlorid zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt und anschließend 18,5 g cis-2-Formyl-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch 12-15 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird der Lösung 100 ml Wasser zugesetzt und die organische Phase abgetrennt. Die verbleibende wässrige Phase wird zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und die gesammelten organischen Phasen zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Man erhält aus Methyl-tert.-butylether 14,3 g (53 %) cis-2-[1-(4-Methoxycarbonylimidazol-1-yl)-1-chlor-methyl]-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran mit dem Schmelzpunkt 199-203°C (Verbindung Nr. 25).

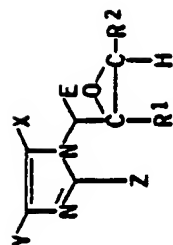
Entsprechend Beispiel 3 können die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

Beispiel 4

Zu einer Lösung von 30,1 g 4,5-Dichlorimidazol in 150 ml Methylenchlorid wird bei 0°C 13,1 g Thionylchlorid zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt und anschließend 17,4 g E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-propenal zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch 12-15 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird der Lösung 100 ml Wasser zugesetzt und die organische Phase abgetrennt. Die verbleibende wässrige Phase wird zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und die gesammelten organischen Phasen zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und durch Chromatographie an Kieselgel (Essigester/n-Hexan = 9:1) gereinigt. Man erhält 24,8 g (89 %) E-1-Chlor-1-(4,5-dichlorimidazol-1-yl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-en (Verbindung Nr. 8a).

Entsprechend Beispiel 4 können die in der Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

Tabelle 1



Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
1	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H	158°C	cls
2	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H	1699, 1514, 1315, 1222, 1123, 771 cm ⁻¹	cls
3	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H	164-167°C	cls
4	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃		
5	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CN	H		
6	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	NO ₂	H	H		
7	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H		
8	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
9	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
10	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H		
11	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	H	H	CH ₃		
12	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	H	CN	H		
13	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	NO ₂	H	H		
14	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
15	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
16	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Br	H	CH ₃	H		

Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
17	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H	108-115°C	cis
18	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H	Harz	cis
19	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H	112-113°C	cis
20	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃	100-103°C	cis
21	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CN	H	128-131°C	cis
22	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	NO ₂	H	206-208°C	cis
23	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H	Harz	cis
24	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H	156-158°C	cis
25	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H	199-203°C	cis
26	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H	146-156°C	01:02=1:1
27	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	H	CH ₃		
28	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	CN	H	50-60°C	01:02=2:1
29	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	NO ₂	H	H		
30	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	CH ₃	H		
31	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H	115-122°C	01:02=4:1
32	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H	162°C	cis
33	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	Cl	CH ₃	H		
34	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	H	CH ₃		
35	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	CN	H		
36	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	NO ₂	H	H		
37	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H	146-148°C	cis
38	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H	138-141°C	cis
39	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H	124-126°C	cis
40	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃		
41	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CN	H		

Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
42	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	H	NO ₂	H	H		
43	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	COCH ₃	H	127-130°C	cis
44	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
45	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
46	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H		
47	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	H	CH ₃		
48	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	CN	H		
49	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	NO ₂	H	H		
50	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
51	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
52	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	Cl	CH ₃	H		
53	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	H	CH ₃		
54	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	CN	H		
55	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	NO ₂	H	H		
56	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	CH ₃	H		
57	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	H	Cl	Cl	H	105-110°C	cis
58	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H	Harz	cis
59	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	H	Cl	CH ₃	H	150°C	cis
60	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	H	H	H	CH ₃		
61	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	H	H	CN	H		
62	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	H	NO ₂	H	H		
63	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	H	H	CH ₃	H		
64	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Cl	Cl	Cl	H	145-149°C	01:02=2:1
65	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
66	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Cl	Cl	CH ₃	H		

Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
67	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Cl	H	H	CH ₃		
68	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Cl	H	CN	H		
69	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Cl	NO ₂	H	H		
70	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Cl	H	CH ₃	H		
71	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Br	Cl	Cl	H		
72	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
73	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Br	Cl	CH ₃	H		
74	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Br	H	H	CH ₃		
75	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Br	H	CN	H		
76	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Br	NO ₂	H	H		
77	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Br	H	CH ₃	H		
78	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
79	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
80	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H		
81	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
82	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
83	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H		
84	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
85	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
86	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Br	H	CH ₃	H		
87	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
88	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
89	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H		
90	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H		

Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
91	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
92	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
93	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H		
94	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Cl	H	CH ₃	H		
95	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
96	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
97	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Br	Cl	CH ₃	H		
98	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Br	H	CH ₃	H		
99	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	H	Cl	Cl	H	Harz	cis
100	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H	141-144°C	cis
101	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	H	Cl	CH ₃	H	144-147°C	cis
102	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	H	H	COCH ₃	H	Harz	cis
103	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	CH ₃		
104	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	Cl	Cl	H	1607, 1507, 1463, 1237, 964 cm ⁻¹	D ₁ :D ₂ =2:1
105	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
106	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	Cl	CH ₃	H		
107	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	H	CH ₃	H		
108	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	H	H	CH ₃		
109	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Br	Cl	Cl	H		
110	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
111	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Br	Cl	CH ₃	H		
112	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	H	Cl	Cl	H	131-132°C	cis
113	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H	Harz	cis
114	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	H	Cl	CH ₃	H	129-132°C	cis

Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
115	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	H	H	COCH ₃	H	Harz	cis
116	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
117	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	Cl	CH ₃	H		
118	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	Br	Cl	Cl	H		
119	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
120	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	Br	H	H	CH ₃		
121	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	Cl	Cl	H		
122	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
123	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	Cl	CH ₃	H		
124	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	Cl	Cl	H		
125	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
126	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	Cl	CH ₃	H		
127	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br	Cl	Cl	H		
128	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
129	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br	Cl	CH ₃	H		
130	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
131	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H	1731, 1514, cis 1494, 1245, 1223, 758 cm ⁻¹	
132	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H		
133	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H		
134	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃		
135	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CN	H		
136	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	NO ₂	H	H		
137	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H	146-149°C	cis
138	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		

Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
139	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H		
140	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	H	CH ₃	H		
141	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	H	H	CH ₃		
142	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	H	CN	H		
143	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	NO ₂	H	H		
144	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H	Harz	DL:D2=3:1
145	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
146	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Br	Cl	CH ₃	H		
147	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
148	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
149	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H		
150	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H		
151	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃		
152	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CN	H		
153	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
154	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
155	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H		
156	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	H	CH ₃	H		
157	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
158	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
159	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	Br	Cl	CH ₃	H		
160	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	Br	H	CH ₃	H		
161	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	Cl	Cl	H	125-128°C	cis
162	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	CO ₂ CH ₃	H	116-120°C	cis

Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
163	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	Cl	CH ₃	H		
164	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	H		
165	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Cl	Cl	Cl	H		
166	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
167	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Cl	Cl	CH ₃	H		
168	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Cl	H	CH ₃	H		
169	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Br	Cl	Cl	H		
170	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
171	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Br	Cl	CH ₃	H		
172	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Br	H	CH ₃	H		
173	4-F-C ₆ H ₄	Cyclohexyl	H	Cl	Cl	H	2929, 1513, 1253, cis 837 cm ⁻¹	
174	4-F-C ₆ H ₄	Cyclohexyl	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
175	4-F-C ₆ H ₄	Cyclohexyl	H	Cl	CH ₃	H		
176	4-F-C ₆ H ₄	Cyclohexyl	Cl	Cl	Cl	H		
177	4-F-C ₆ H ₄	Cyclohexyl	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
178	4-F-C ₆ H ₄	Cyclohexyl	Cl	Cl	CH ₃	H		
179	4-F-C ₆ H ₄	Cyclohexyl	Br	Cl	Cl	H		
180	4-F-C ₆ H ₄	Cyclohexyl	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
181	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H	124-128°C	cis
182	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H	Harz	cis
183	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H	142°C	cis
184	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃	89-90°C	cis
185	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CN	H	105-110°C	cis

Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
186	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	H	NO ₂	H	H	200°C	cis
187	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H	91-95°C	cis/trans= 1,5:1
188	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
189	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
190	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H		
191	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
192	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
193	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	Cl	Cl	H		
194	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
195	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	Cl	Cl	H		
196	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
197	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Br	Cl	Cl	H		
198	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
199	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
200	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
201	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
202	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
203	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	Cl	Cl	H		
204	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br	Cl	CH ₃	H		
205	C ₆ H ₅	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
206	C ₆ H ₅	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H		
207	C ₆ H ₅	Cyclohexyl	H	CH ₃	Cl	H		
208	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	Cl	Cl	H		

Tabelle I - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
209	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Cl	Cl	Cl	H		
210	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Br	H	CH ₃	H		
211	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
212	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
213	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	H	CH ₃		
214	4-Cl-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	Cl	Cl	H		
215	4-Cl-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	Cl	Cl	H		
216	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
217	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
218	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
219	4-Cl-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
220	4-Cl-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
221	2-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
222	2-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
223	2-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
224	2-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	CH ₃	H		
225	2-Cl-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
226	2-Cl-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
227	2-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
228	2-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
229	2-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
230	2-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	CH ₃	H		
231	2-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
232	2-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
		4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
							87-94°C	cis:trans=3:1

Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
233	2-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
234	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H		
235	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
236	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃		
237	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
238	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	Cl	Cl	H		
239	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	Cl	Cl	H		
240	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-F-C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
241	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-F-C ₆ H ₄	Br	Cl	CH ₃	H		
242	Cyclohexyl	C ₆ H ₅	H	Cl	Cl	H		
243	Cyclohexyl	C ₆ H ₅	Cl	H	CN	H		
244	Cyclohexyl	C ₆ H ₅	Br	H	H	CH ₃		
245	Cyclohexyl	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
246	Cyclohexyl	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
247	Cyclohexyl	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	CH ₃	H		
248	Cyclohexyl	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
249	Cyclohexyl	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
250	Cyclohexyl	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
251	Cyclohexyl	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
252	Cyclohexyl	2-F-C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H		
253	Cyclohexyl	2-F-C ₆ H ₄	Cl	NO ₂	H	H		
254	Cyclohexyl	4-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
255	Cyclohexyl	4-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
256	Cyclohexyl	4-F-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		

Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
257	Cyclohexyl	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
258	Cyclohexyl	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Cl	Cl	Cl	H		
259	Cyclohexyl	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Br	Cl	CH ₃	H		
260	tert.-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃		
261	tert.-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	Cl	Cl	Cl	H		
262	tert.-C ₄ H ₉	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
263	tert.-C ₄ H ₉	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H		
264	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
265	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
266	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H		
267	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H		
268	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃		
269	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
270	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
271	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H		
272	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	CH ₃	H		
273	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	H	CH ₃		
274	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
275	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
276	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	Cl	CH ₃	H		
277	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
278	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
279	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
280	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		

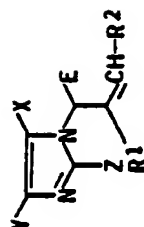
Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
281	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	Cl	Cl	H		
282	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	CH ₃	H		
283	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-F-C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H		
284	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2-F-C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃		
285	4-Br-C ₆ H ₄	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H		
286	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
287	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
288	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2-C ₁₀ H ₇	H	Cl	Cl	H		
289	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
290	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
291	2-C ₁₀ H ₇	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
292	2-C ₁₀ H ₇	4-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
293	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	COCH ₃	CH ₃	130-131°C	cis
294	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H	COCH ₃	CH ₃		
295	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	COCH ₃	CH ₃		
296	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	F	Cl	Cl	H		
297	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	F	Cl	CH ₃	H		
298	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	F	Cl	Cl	H		
299	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	F	H	CN	H		
300	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	F	Cl	Cl	H		
301	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	F	Cl	CH ₃	H		
302	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	F	Cl	Cl	H		
303	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	F	H	CN	H		
304	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	F	Cl	CH ₃	H		

Tabelle 1 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
305	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	F	Cl	Cl	H		
306	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	F	Cl	Cl	H		
307	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	F	H	COCH ₃	CH ₃		
308	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	F	Cl	Cl	H		
309	4-F-C ₆ H ₄	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	F	H	CN	H		
310	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	F	Cl	CH ₃	H		
311	4-F-C ₆ H ₄	Cyclohexyl	F	Cl	Cl	H		
312	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	F	Cl	Cl	H		
313	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	F	Cl	CH ₃	H		
314	Cyclohexyl	4-F-C ₆ H ₄	F	Cl	Cl	H		
315	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	COCH ₃	H	Harz	cis
316	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	COCH ₃	CH ₃	H	136-141°C	cis
317	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	Phenyl	H	Harz	DI:O2=2:1
318	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	Phenyl		
319	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	CN	H	126-130°C	cis
320	4-F-C ₆ H ₄	2-F-3Cl-C ₆ H ₃	H	Cl	Cl	H	150-153°C	cis
321	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H	Harz	cis
322	C ₆ H ₅	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H	Harz	cis
323	4-F-C ₆ H ₄	2-Br-C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H	Harz	cis
324	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	134-140°C	cis

Tabelle 2



Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
1a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	NO ₂	H	H	161-165°C	Z
2a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H	132-135°C	Z
3a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H	84- 89°C	Z
4a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CN	H	99-108°C	Z/E=6:1
5a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H	Harz	Z/E=3:2
6a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃	1603, 1509, 1228 846, 830, 759 cm ⁻¹	Z
7a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H	93- 95°C	Z
8a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H	1603, 1510, 1470, 1233, 847, 753 cm ⁻¹	E
9a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H	172-175°C	E
10a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
11a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Br	Cl	CH ₃	H		
12a	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
13a	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
14a	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
15a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H		

Tabelle 2 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
16a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
17a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
18a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	H	Cl	Cl	H		
19a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Cl	Cl	Cl	H		
20a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	Br	Cl	Cl	H		
21a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	NO ₂	H	H		
22a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
23a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H	1604, 1561, 1316, 1126, 768 cm ⁻¹	E/Z=2:1
24a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CN	H		
25a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H	1510, 1316, 1167 1123, 769 cm ⁻¹	E/Z=2:1
26a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃		
27a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H		
28a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
29a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
30a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	Cl	CH ₃	H		
31a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
32a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Br	Cl	CH ₃	H		
33a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
34a	4-F-C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
35a	4-F-C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
36a	4-F-C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	Br	Cl	CH ₃	H		
37a	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
38a	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H		
39a	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
40a	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
41a	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
42a	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	Br	Cl	CH ₃	H		
43a	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
44a	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
45a	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
46a	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
47a	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
48a	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
49a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	H	Cl	Cl	H		
50a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
51a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	Cl	Cl	H		
52a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
53a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Br	Cl	Cl	H		
54a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
55a	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	H	Cl	Cl	H		
56a	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H		
57a	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	Cl	Cl	H		
58a	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
59a	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	Br	Cl	Cl	H		
60a	4-F-C ₆ H ₄	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
61a	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
62a	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	CH ₃	H		
							Harz	E/Z=3:1
							1599, 1509,	
							1248, 1225,	
							754 cm ⁻¹	E/Z=3:1
							Harz	E/Z=3:1
63a	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CN	H		

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
64a	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H	1599, 1509, 1247, 754 cm ⁻¹	E/Z=3:1
65a	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CO ₂ CH ₃	H	1720, 1509, 1248, 1116, 755 cm ⁻¹	E/Z=3:1
66a	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
67a	4-F-C ₆ H ₄	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
68a	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
69a	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
70a	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
71a	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	Cl	Cl	H		
72a	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Cl	H	CO ₂ CH ₃	H		
73a	4-F-C ₆ H ₄	Cyclohexyl	H	Cl	Cl	H		
74a	4-F-C ₆ H ₄	Cyclohexyl	Cl	H	CH ₃	H		
75a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	Cl	Cl	H		
76a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	H	H	CH ₃		
77a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
78a	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
79a	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
80a	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br	H	CO ₂ CH ₃	H		
81a	C ₆ H ₅	4-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
82a	C ₆ H ₅	2-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
83a	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	Cl	Cl	H		
84a	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
85a	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
86a	4-Cl-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br	H	CH ₃	H		
87a	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		

Tabelle 2 - Forts.

Bsp.	R ¹	R ²	E	X	Y	Z	Schmp/IR	Isomer
88a	4-Cl-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
89a	2-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
90a	2-Cl-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
91a	2-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
92a	2-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
93a	2-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	Br	Cl	Cl	H		
94a	2-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
95a	Cyclohexyl	2-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
96a	Cyclohexyl	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	Cl	H		
97a	Cyclohexyl	4-F-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	H		
98a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	F	CH ₃	Cl	H		
99a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	F	Cl	Cl	H		
100a	4-F-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	F	H	CN	H		
101a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	F	H	CN	H		
102a	4-F-C ₆ H ₄	2-Cl-4-F-C ₆ H ₃	F	Cl	Cl	H		
103a	4-F-C ₆ H ₄	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	F	CH ₃	Cl	H		
104a	4-F-C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	F	Cl	Cl	H		
105a	4-F-C ₆ H ₄	2-F-C ₆ H ₄	F	H	CH ₃	H		
106a	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	F	Cl	Cl	H		
107a	4-F-C ₆ H ₄	2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	F	H	CO ₂ CH ₃	H		
108a	4-F-C ₆ H ₄	2-OCF ₃ -C ₆ H ₄	F	H	CO ₂ CH ₃	H		
109a	4-F-C ₆ H ₄	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	F	Cl	Cl	H		
110a	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	F	Cl	Cl	H		

Die neuen Verbindungen zeichnen sich, allgemein ausgedrückt, durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Rasen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, Weinbau sowie Gemüse - wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse -.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,
 Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen,
 Podosphaera leucotricha an Äpfeln,
 Uncinula necator an Reben,
 5 Puccinia-Arten an Getreide,
 Rhizoctonia-Arten an Baumwolle und Rasen,
 Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr,
 Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,
 Helminthosporium-Arten an Getreide,
 10 Septoria nodorum an Weizen,
 Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben,
 Cercospora arachidicola an Erdnüssen,
 Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste,
 Pyricularia oryzae an Reis,
 15 Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
 Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,
 Plasmopara viticola an Reben,
 Alternaria-Arten an Gemüse und Obst.

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder
 20 bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach
 der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen,
 Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich
 ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der
 25 wirksamen Substanz gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch
 Verstreuen des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung
 von Emulgiermitteln und Dispergiernmitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel
 auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe
 kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B.
 30 Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexan-
 on), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle
 (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure,
 Silikate); Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-
 Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiernmittel, wie Lignin, Sulfitaugen und Methylcellulose.

35 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und
 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,02 und 3 kg Wirkstoff
 oder mehr je ha. Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz eingesetzt werden, z.B. gegen
 Paecilomyces variotii.

40 Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen,
 Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispiels-
 weise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 113 mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon
 45 und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

II. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 115 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen
 Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-
 monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlage-
 rungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen
 50 der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

III. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 113 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen
 Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylen-
 oxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man
 eine wäßrige Dispersion.

55 IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 115 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen
 Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen
 des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines
 Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

V. 80 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 113 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus eine Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigen Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.

5 VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 115 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 113 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigen Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

10 VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 115 werden mit 10 Gew.-Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

IX. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 113 werden mit 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzol-
15 sulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Gew.-Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch
20 mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:
25

Schwefel,
Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
Ferridimethyldithiocarbamat,
Zinkdimethyldithiocarbamat,
30 Zinkethylenbisdithiocarbamat,
Manganethylenbisdithiocarbamat,
Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat,
Tetramethylthiuramdisulfide,
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat),
35 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;
Nitroderivate, wie
Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
40 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester
heterocyclische Substanzen, wie
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
45 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat,
5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol,
2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin,
50 1-(Butylcarbamoyle)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
2-(Furyl-(2))-benzimidazol,
2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,
N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,
55 N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlormethylthio-phthalimid,
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid,
5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol,

- 2-Rhodanmethyithiobenzthiazol,
 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
 4-(2-Chlorphenylhydroazano)-3-methyl-5-isoxazonol,
 Pyridin-2-thio-1-oxid,
 5 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilin,
 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid,
 10 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid,
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid,
 2-methyl-benzoesäure-anilid,
 15 2-Iod-benzoesäure-anilid,
 N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal,
 Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid,
 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan ,
 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
 20 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin,
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin,
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol,
 25 N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff,
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon,
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
 α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol,
 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
 30 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
 sowie verschiedene Fungizide, wie
 Dodecylguanidinacetat,
 35 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol,
 DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
 DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2-methoxyacetyl)-alanin-methylester,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,
 DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester,
 40 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
 3-[3,5-Dichlorphenyl-(5-methyl-5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidin-2,4-dion,
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylethylhydantoin,
 N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid,
 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid,
 45 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol,
 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol,
 N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,
 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.

50

Anwendungsbeispiel

Als Vergleichswirkstoff wurde cis-2-(imidazol-1-yl-methyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2,6-difluorphenyl)-oxiran
 (A) - bekannt aus DE 3 218 130 -benutzt.

55

Anwendungsbeispiel

Wirksamkeit gegen Rebenperonospora

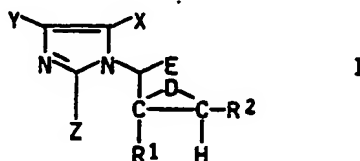
Blätter von Topfreben der Sorte "Müller Thurgau" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, besprüht. Um die Wirkungsdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages 8 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (Rebenperonospora) infiziert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruches abermals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgte die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruches auf den Blattunterseiten. Das Ergebnis zeigt, daß die Wirkstoffe 113 und 115 bei der Anwendung als 0,05 %ige (Gew.%) Spritzbrühe eine bessere fungizide Wirkung zeigen (95 %) als der bekannte Vergleichswirkstoff A (60 %).

15

Ansprüche

1. Substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolylpropene der allgemeinen Formel I

20



25

in welcher

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₅-C₈-Cycloalkenyl, Tetrahydropyranyl, Norbornyl, Pyridyl, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Amino, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4-C-Atomen substituiert sein können,

D den Rest O oder eine Einfachbindung bedeutet,

E den Rest H, F, Cl oder Br bedeutet,

X, Y und Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Amino, gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Acyl substituiertes Amino, Mercapto, gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl substituiertes Mercapto, C₁-C₃-Acyl, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₃-Hydroxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten, wobei X, Y und Z nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

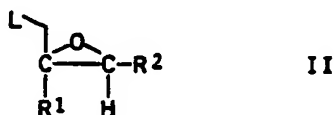
sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditionssalze und Metallkomplexe.

2. Substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolylpropene der allgemeinen Formel I, in denen R¹ und R² die Phenylgruppe bedeutet, welche unsubstituiert oder durch einen oder zwei Substituenten substituiert ist, die Fluor, Chlor, Brom oder die Trifluormethylgruppe bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung der substituierten Imidazolylmethyloxirane der Formel I gemäß Anspruch 1, in der D der Rest O und E den Rest H bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man

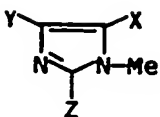
a) eine Verbindung der Formel II

50



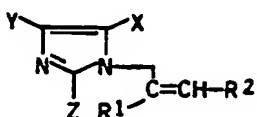
in welcher R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben und L eine nukleophil substituierbare Abgangsgruppe darstellt, mit einer Verbindung der Formel III

55



III

in der Me ein Wasserstoffatom, ein Metallatom oder eine Trimethylsilylgruppe bedeutet und X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt oder
b) eine Verbindung der Formel IV

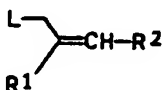


IV

in welcher R¹, R², X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, in das entsprechende Oxiran überführt und die so erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls in ihre Salze mit für Pflanzen verträglichen Säuren überführt.

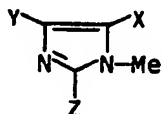
4. Verfahren zur Herstellung der substituierten Imidazolypropene der Formel I gemäß Anspruch 1, in der D den Rest - und und E den Rest H bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel V



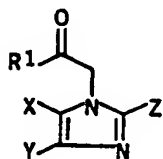
V

in der R¹, R² und L die oben angegebenen Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel III



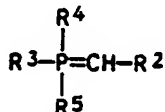
III

in der X, Y, Z und Me die oben angegebene Bedeutungen haben, umgesetzt oder
b) eine Verbindung der Formel VI



VI

in welcher R¹, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel VII



VII

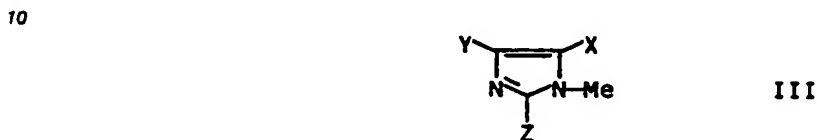
in der R² die oben angegebene Bedeutung hat und R³, R⁴ und R⁵, die gleich oder verschieden sein können, den Phenylrest, den p-Carboxyphenylrest, den p-Dimethylaminophenylrest, die Dimethylamino, Piperidino- oder Morpholinogruppe, Alkylreste mit 1 bis 3-C-Atomen oder die Cyclohexylgruppe darstellen, umgesetzt.

5. Verfahren zur Herstellung der substituierten Imidazolylmethyloxirane und der substituierten Imidazolypropene der Formel I gemäß Anspruch 1, in der E den Rest F, Cl oder Br bedeutet, dadurch

gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel VIII

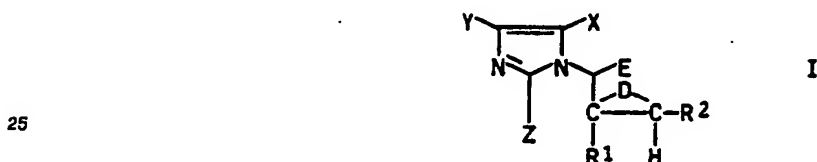


in welcher R¹, R² und D die angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel III



15 in der X, Y, Z und Me die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart von Thionylhalogeniden umgesetzt.

6. Fungizides Mittel, enthaltend einen Trägerstoff und eine fungizid wirksame Menge eines Imidazolylmethyloxirans der Formel I



in welcher

30 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₅-C₈-Cycloalkenyl, Tetrahydropyranyl, Norbornyl, Pyridyl, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Amino, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4-C-Atomen substituiert sein können,

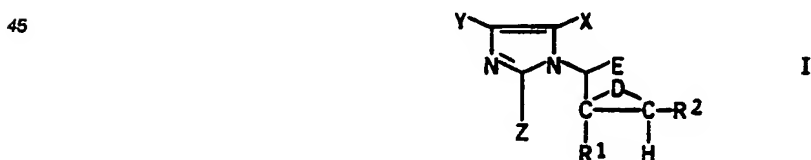
D den Rest 0 oder oder eine Einfachbindung bedeutet,

35 E den Rest H, F, Cl oder Br bedeutet,

X, Y and Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Amino, gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Acyl substituiertes Amino, Mercapto, gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl substituiertes Mercapto, C₁-C₃-Acyl, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₃-Hydroxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten, wobei X, Y und Z nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

40 oder dessen für Pflanzen verträglichen Säureadditionssalzes oder Metallkomplexes.

7. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine fungizid wirksame Menge eines substituierten Imidazolylmethyloxirans oder eines substituierten Imidazolylpropens der Formel I



in welcher

50 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₅-C₈-Cycloalkenyl, Tetrahydropyranyl, Norbornyl, Pyridyl, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Amino, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4-C-Atomen substituiert sein können,

D den Rest 0 oder eine Einfachbindung bedeutet,

E den Rest H, F, Cl oder Br bedeutet,

X, Y und Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Amino, gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Acyl substituiertes Amino, Mercapto, gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl substituiertes Mercapto, C₁-C₃-Acyl, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₃-Hydroxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten, wobei X, Y und Z nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

oder dessen für Pflanzen verträgliches Säureadditionssalz oder Metallkomplex auf die Pilze oder durch Pilzbefall bedrohte Materialien, Flächen, Pflanzen oder Saatgüter einwirken läßt.

8. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ 4-Fluorphenyl, R² 2,6-Difluorphenyl, D den Rest O, E den Rest H, X den Rest H, Z den Rest H und Y Methoxycarbonyl bedeuten.

9. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ 4-Fluorphenyl, R² 2,6-Difluorphenyl, D den Rest O, E den Rest H, Z den Rest H, X den Rest H und Y Acetyl bedeuten.

10. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ 4-Fluorphenyl, R² 2-Chlorphenyl, D den Rest O, E den Rest Chlor, Z den Rest Methoxycarbonyl und X und Y Wasserstoff bedeuten.